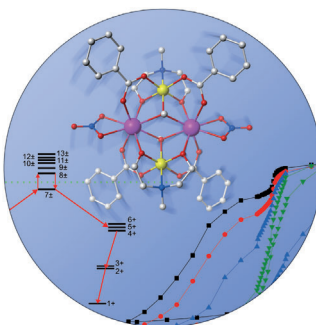


... sind die neueste Art von synthetischen Kanälen. Die Einführung negativ geladener DNA-Origami-Strukturen in eine hydrophobe Membran gelingt mit nur zwei Porphyrin-basierten Lipidankern, wie S. Howorka et al. in der Zuschrift auf S. 12291 ff. belegen. Minimale chemische Intervention ebnet den Weg hin zu neuen DNA-Poren für markierungsfreie Biosensoren sowie Studien an einzelnen Molekülen und biomimetischen Strukturen (Titelbild: Silvio Bianco, Hugh Martin, Jonathan Burns).

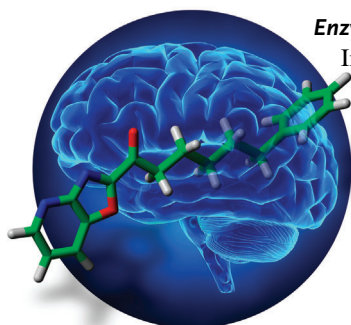
## Einzelmolekülmagnete

In ihrer Zuschrift auf S. 12236 ff. schildern L. F. Chibotaru, K. S. Murray et al. den signifikanten Effekt von Chrom(III)-Zentren in  $\text{Cr}_2\text{Dy}_2$ -Clustern auf die Austauschwechselwirkung, der zu längeren Relaxationszeiten führt (Bild: Steven Morton).



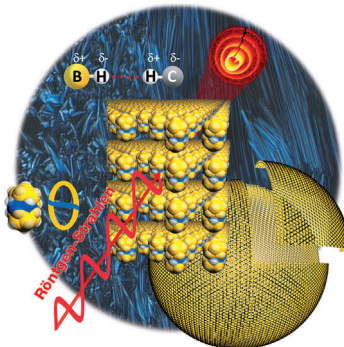
## Enzyminhibitoren

In ihrer Zuschrift auf S. 12303 ff. präsentieren M. van der Stelt et al. eine neue Strategie für die selektive Treffersuche. Dabei kombinieren sie computerchemisches Screening und aktivitätsbasierte Proteinprofilierung im komplexen Proteom des Gehirns.



## Carboran-Tenside

In der Zuschrift auf S. 12336 ff. zeigen P. Bauduin et al., dass intermolekulare Diwasserstoffbrücken essenziell für das Verständnis der Aggregation von Metallocarboran-Tensiden in Wasser zu lamellaren Phasen ist.



## So erreichen Sie uns:

### Redaktion:

E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto:angewandte@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

### Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

E-Mail: [chem-reprints@wiley-vch.de](mailto:chem-reprints@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-327

### Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

E-Mail: [rights-and-licences@wiley-vch.de](mailto:rights-and-licences@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-332

Telefon: (+49) 62 01-606-280

### Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner

E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto:angewandte@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

### Abonnements:

[www.wileycustomerhelp.com](http://www.wileycustomerhelp.com)

Telefax: (+49) 62 01-606-184

Telefon: 0800 1800536

(innerhalb Deutschlands)

+44(0) 1865476721

(außerhalb Deutschlands)

### Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: [mschulz@wiley-vch.de](mailto:mschulz@wiley-vch.de)

[jspiess@wiley-vch.de](mailto:jspiess@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-550

Telefon: (+49) 62 01-606-565

### Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

### Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

Die *Angewandte Chemie* ist eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der größten chemiewissenschaftlichen Fachgesellschaft in Kontinentaleuropa. Informationen zu den vielfältigen Aktivitäten und Leistungen der GDCh, z. B. dem verbilligten Bezug der *Angewandten Chemie*, sowie den Antrag auf Mitgliedschaft finden Sie unter [www.gdch.de](http://www.gdch.de) oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.

GDCh

GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**  
Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Erhältlich im  
App Store

Stöbern und lesen Sie in der **Angewandten** mit neuer Leichtigkeit auf dem iPad

- Bleiben Sie auf dem Laufenden mit den neuesten Early-View-Artikeln.
- Laden Sie jede Woche das neue Heft automatisch, sobald es erscheint.
- Lesen Sie neue oder gespeicherte Artikel jederzeit und überall.



„... Wir Wissenschaftler müssen uns gegenseitig vertrauen und uns aufeinander verlassen können aus Fürsorgepflicht und Verantwortung gegenüber unserer Gesellschaft. Mein persönliches Anliegen ist es, insbesondere dem wissenschaftlichen Nachwuchs dafür ein Bewusstsein zu vermitteln und ihm Selbstvertrauen zu geben ...“

Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Katharina Al-Shamery.

## Editorial

K. Al-Shamery\* ————— 12164 – 12165

Wissenschaftler aller Länder seid ehrlich!

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

12184 – 12187

## Service



„Mein Lieblingsort auf der Welt ist Hongkong. Ich verliere mein Zeitgefühl, wenn ich mich mit Freunden oder Studenten unterhalte. ...“

Dies und mehr von und über Chi-Ming Che finden Sie auf Seite 12188 – 12189.

## Autoren-Profil

Chi-Ming Che ————— 12188 – 12189



M. Karplus



M. Levitt



A. Warshel

## Nachrichten

Nobel-Preise 2013:

M. Karplus, M. Levitt, A. Warshel 12190

## Bücher

Symmetry Relationships between Crystal Structures

Ulrich Müller

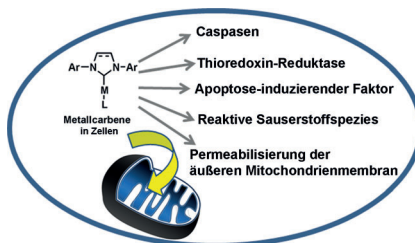
rezensiert von U. Englert \_\_\_\_\_ 12192

## Highlights

### Krebsmedikamente

F. Cisnetti, A. Gautier\* — 12194 – 12196

Metallkomplexe mit N-heterocyclischen Carbenliganden:  
Entwicklungsmöglichkeiten für metallhaltige Krebsmedikamente



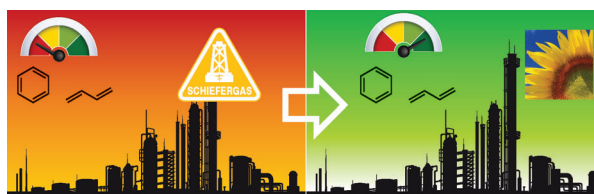
**Todesfalle:** Die Entwicklung von Metallkomplexen mit N-heterocyclischen Carbenliganden ermöglicht es, Mitochondrien gezielt anzugreifen. Die Aktivierung mehrerer apoptotischer Vorgänge (direkter DNA-Schaden ausgenommen) führt zum Zelltod und zu deutlicher Tumorsuppression.

## Essays

### Nachhaltige Chemie

P. C. A. Bruijninx\*,  
B. M. Weckhuysen\* — 12198 – 12206

Die Schiefergasrevolution: eine Chance zur Herstellung von Chemikalien auf Biobasis?



**Gehört der Biomasse die Zukunft?** Die Schiefergasrevolution wird starke Auswirkungen auf die Verfügbarkeit einiger wichtiger Grundstoffe der chemischen Industrie, insbesondere Butadien und Aromaten, haben. Dabei ergibt sich die

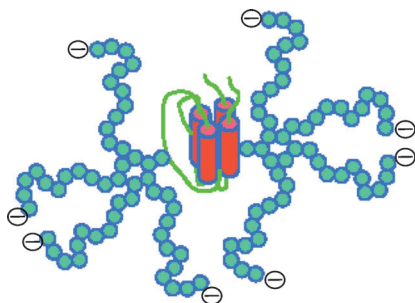
Möglichkeit, diese Massenchemikalien aus erneuerbaren Rohstoffen wie Biomasse herzustellen. Gegenwärtige Entwicklungen in Industrie und Wissenschaft werden vorgestellt.

## Kurzaufsätze

### Synthetisches Erythropoeseprotein

S. B. H. Kent\* — 12208 – 12217

Die Wissenschaft von Proteinen im Reich der organischen Chemie begründen: Totalsynthese von SEP (synthetisches Erythropoeseprotein)

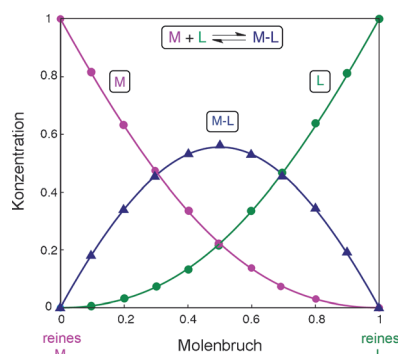


**Das Glycoproteinanalogon SEP** (synthetisches Erythropoeseprotein) wurde durch Totalsynthese in homogener Form gewonnen. SEP hatte volle biologische Aktivität und bessere pharmakokinetische Eigenschaften als die erste Generation des rekombinanten humanen EPO (Erythropoietin). Design und Totalsynthese von EPO demonstrieren, dass sich durch Einsatz nichtnatürlicher Substituenten die Eigenschaften eines biotherapeutischen Proteins systematisch verbessern lassen.



## Aufsätze

**Hilfreich:** Job-Plots, auch bekannt als Methode der kontinuierlichen Variation (MCV), werden in der Chemie und Biochemie ausführlich zur Untersuchung von molekularen Assoziationen eingesetzt. Dieser Aufsatz soll als eine Handreichung für die Verwendung von Job-Plots dienen und gibt einen Überblick über die – überraschend wenigen – Anwendungen in der metallorganischen Chemie.

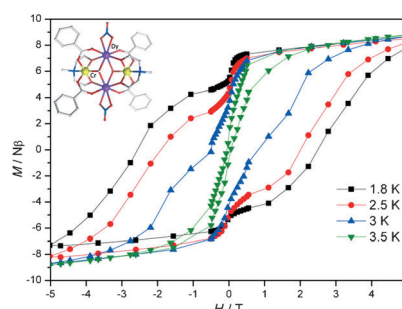


### Job-Plots

J. S. Renny, L. L. Tomasevich,  
E. H. Tallmadge,  
D. B. Collum\* 12218–12234

Methode der kontinuierlichen Variation:  
Verwendung von Job-Plots zur  
Untersuchung molekularer Assoziationen  
in der metallorganischen Chemie

**Schmetterlingsmagnet:** Der Austausch eines diamagnetischen  $\text{Co}^{\text{III}}$  gegen  $\text{Cr}^{\text{III}}$  in einem 3d-4f-Schmetterlingskomplex führt zu deutlich verbesserten Eigenschaften als Einzelmolekülmagnet. Längere Relaxationszeiten mit Hysterese werden beobachtet, was auf die Austauschwechselwirkung zwischen den  $\text{Dy}^{\text{III}}$ - und  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Ionen zurückzuführen ist, die in einer mehrstufigen Austauschbarriere mit reduziertem Quantentunneln resultiert.



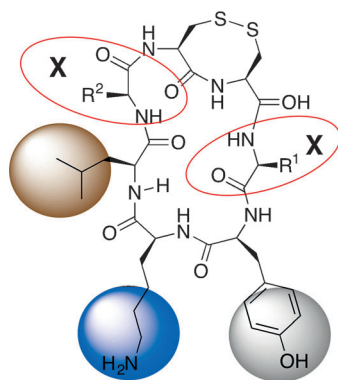
## Zuschriften

### Einzelmolekülmagnete

S. K. Langley, D. P. Wielechowski, V. Vieru,  
N. F. Chilton, B. Moubarki,  
B. F. Abrahams, L. F. Chibotaru,\*  
K. S. Murray\* 12236–12241

A  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2\}$  Single-Molecule Magnet:  
Enhancing the Blocking Temperature  
through 3d Magnetic Exchange

Frontispiz

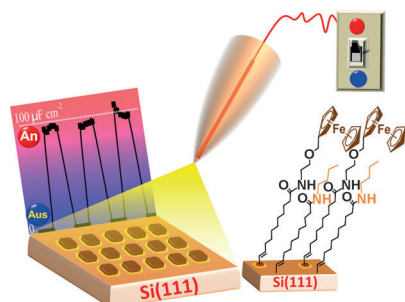


**Peptid mit Schleifen:** Peptidschleifen-Mimetika des klinisch relevanten Norepinephrin-Wiederaufnahmehemmers wurden mithilfe einer Hochdurchsatz-Synthese entwickelt, bei der Peptidthioester zunächst erzeugt und anschließend unter nativer chemischer Ligation cyclisiert werden. Die abgebildeten cyclischen Disulfid-Peptidmimetika sind in Struktur und Funktion dem Stammpeptid sehr ähnlich, aber deutlich stoffwechselbeständiger.

### Cyclische Peptide

A. Brust,\* C.-I. A. Wang, N. L. Daly,  
J. Kennerly, M. Sadeghi, M. J. Christie,  
R. J. Lewis, M. Mobli,\*  
P. F. Alewood\* 12242–12245

Vicinal Disulfide Constrained Cyclic  
Peptidomimetics: a Turn Mimetic Scaffold  
Targeting the Norepinephrine Transporter



**Molekulare UND-Gatter** mit ultrahoher Ladungsspeicherkapazität haben das Potential für die nächste Generation dynamischer RAM-Speicher. Die Ferrocen-terminierten Monoschichten auf oxidfreien Siliciumsystemen ermöglichen ein stabiles und unabhängiges Schalten sowohl mit Licht als auch durch ein elektrisches Potential und entsprechen somit einem UND-Gatter (siehe Bild).

### Oberflächenchemie

B. Fabre,\* Y. Li, L. Scheres, S. P. Pujari,  
H. Zuilhof\* 12246–12249

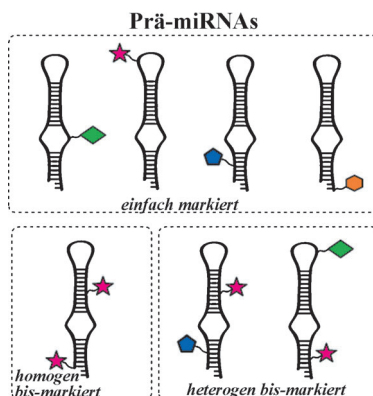
Light-Activated Electroactive Molecule-  
Based Memory Microcells Confined on  
a Silicon Surface

### Markierung von Prä-MikroRNA

U. Pradère, A. Brunschweiler,  
L. F. R. Gebert, M. Lucic, M. Roos,  
J. Hall\* 12250 – 12254



Chemical Synthesis of Mono- and Bis-Labeled Pre-MicroRNAs



Eine chemische Methode für die nach-synthetische Markierung von Prä-Mikro-RNAs (Prä-miRNAs) auf festem Träger mit einfach zugänglichen Reagentien wird beschrieben. Die Methode wurde genutzt, um eine Bibliothek von 31 Prä-MikroRNAs mit gebräuchlichen Markierungen, einschließlich Cy3, Trioxalen, Biotin und BHQ-1, herzustellen.

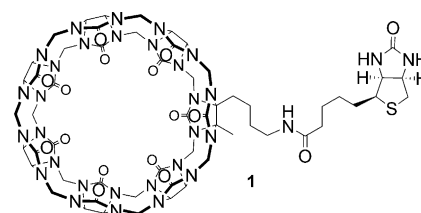
### Wirkstofftransport

L. Cao, G. Hettiarachchi, V. Briken,\*  
L. Isaacs\* 12255 – 12259



Cucurbit[7]uril Containers for Targeted Delivery of Oxaliplatin to Cancer Cells

**Zielgerichtet:** Das Cucurbit[7]uril-Derivat **1**, das einen kovalent gebundenen Biotin-liganden trägt, ermöglicht den gezielten Transport von Oxaliplatin in Form des 1·Oxaliplatin-Komplexes zu Krebszellen. Das System führt zu einer höheren Cytotoxizität als Oxaliplatin alleine.



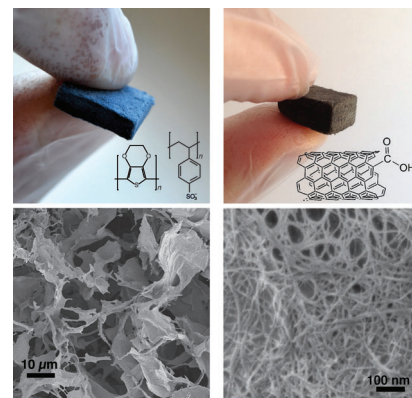
### Funktionelle Aerogele

M. Hamed, E. Karabulut, A. Marais,  
A. Herland, G. Nyström,  
L. Wågberg 12260 – 12264



Nanocellulose Aerogels Functionalized by Rapid Layer-by-Layer Assembly for High Charge Storage and Beyond

**Schritt für Schritt:** Eine schnelle Methode zur schichtweisen Abscheidung von Polymeren und Nanopartikeln auf starken und elastischen Aerogelen wurde entwickelt. Dünne Filme aus Biomolekülen, leitenden Polymeren oder Kohlenstoffnanoröhren wurden auf diese Weise abgeschieden, wodurch funktionelle Aerogele mit verbesserten Eigenschaften, einschließlich hoher Ladungsspeicherkapazitäten zugänglich waren.

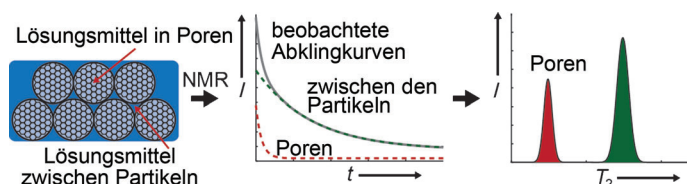


### NMR-Porositätsscreening

J. J. Chen,\* X. Kong, K. Sumida,  
M. A. Manupil, J. R. Long,  
J. A. Reimer 12265 – 12268



Ex Situ NMR Relaxometry of Metal–Organic Frameworks for Rapid Surface-Area Screening



**Entspannender Ansatz:** Anhand des NMR-Relaxationsverhaltens von absorbiertem Lösungsmittel wurden die Oberflächen verschiedener mikroporöser Metall-organischer Gerüste und Zeolithe bestimmt. Die NMR-Technik lässt sich

leicht automatisieren und kann die Charakterisierung mikroporöser Materialien beschleunigen, indem sie nichtporöse Strukturen oder Gerüste mit kleinen Oberflächen identifiziert.



AVS 903 11 039

# FÜR DICH UND DEINE GESUNDHEIT.

Die medizinische Erkenntnis ist unsere Leidenschaft. Gemeinsam mit unseren Partnern in Forschung und Wissenschaft, Ausbildung und Lehre helfen wir Millionen Menschen weltweit. Der medizinische Fortschritt verpflichtet, denn das Wichtigste ist die Gesundheit!

[www.sanofi.de](http://www.sanofi.de)



**SANOFI**



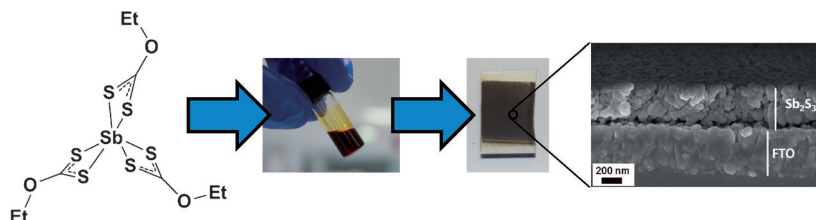
## Hybrid-Photovoltaik



F. T. F. O'Mahony, U. B. Cappel,  
N. Tokmoldin, T. Lutz, R. Lindblad,  
H. Rensmo, S. A. Haque\* **12269–12273**



Low-Temperature Solution Processing of  
Mesoporous Metal-Sulfide  
Semiconductors as Light-Harvesting  
Photoanodes



**Strukturierte Absorber:** Mesoporöse  
Filme aus hoch kristallinem  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  werden  
durch das Aufstreichen und Tempern  
einer Vorläufer-Paste erhalten. Hierbei  
kann die Porengröße durch die Wahl der  
Temperatur gesteuert werden. Eine große

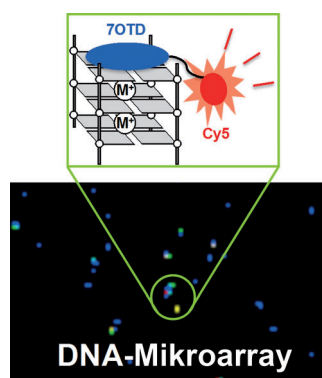
Oberfläche ermöglicht wiederum einen  
effizienten Ladungstransfer zu einem  
polymeren Lochakzeptor, weshalb solche  
Filme die Basis neuer organisch-anorga-  
nischer Hybrid-Photovoltaiksysteme  
bilden könnten.

## G-Quadruplexe

K. Iida, T. Nakamura, W. Yoshida, M. Tera,  
K. Nakabayashi, K. Hata, K. Ikebukuro,\*  
K. Nagasawa\* **12274–12277**



Fluorescent-Ligand-Mediated Screening  
of G-Quadruplex Structures Using a DNA  
Microarray



**G-Quadruplexe, leuchtet!** Ein schnelles  
Hochdurchsatz-Screening zur Entde-  
ckung von neuen G-Quadruplex-bilden-  
den Oligonucleotiden (GFOs) wurde  
entwickelt. Durch die Verwendung eines  
fluoreszierenden G-Quadruplex-Liganden  
und eines DNA-Mikroarrays wurden 1998  
neue mögliche GFOs in CpG-Inseln  
gefunden (CpG = Cytosin-Phosphat-Gua-  
nosin).

**Innentitelbild**



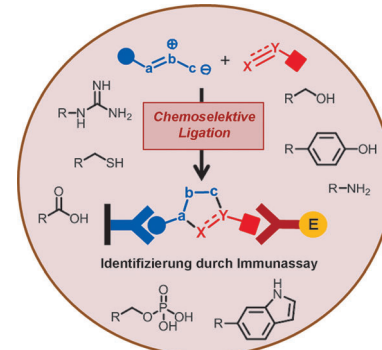
## Klick-Chemie

S. Kolodych, E. Rasolofonjatovo,  
M. Chaumontet, M.-C. Nevers,  
C. Créminon, F. Taran\* **12278–12282**



Discovery of Chemoselective and  
Biocompatible Reactions Using a High-  
Throughput Immunoassay Screening

**Eine Immunassay-basierte Methode** dient  
zum Screening zahlreicher Kombinati-  
onen von Dipolen und Dipolarophilen  
bezüglich ihrer Fähigkeit, chemoselektive  
und biokompatible [3+2]-Cycloadditionen  
einzugehen. Dieser Ansatz erfüllt die  
meisten Bedingungen des Klick-Konzepts  
und führte zur Entdeckung einer Kupfer-  
katalysierten Reaktion, die Pyrazole aus  
Sydnonen und Alkinreagentien aufbaut.



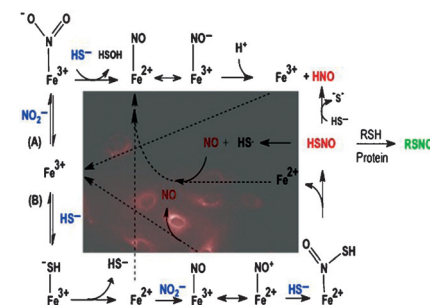
## Nitritreduktion

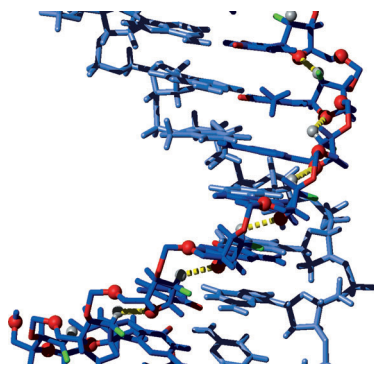
J. L. Miljkovic, I. Kenkel,  
I. Ivanović-Burmazović,\*  
M. R. Filipovic\* **12283–12286**



Generation of HNO and HSNO from  
Nitrite by Heme-Iron-Catalyzed  
Metabolism with  $\text{H}_2\text{S}$

**Eine mechanistische Studie** belegt zum  
einen, dass ein Häm-Eisen-katalysierter  
Reaktionspfad (siehe Schema) zur Nitrit/  
Sulfid-induzierten Bildung von NO und  
HNO in Mitochondrien führt, und spricht  
zum anderen dafür, dass  $\text{H}_2\text{S}$  das bislang  
unerkannte Thiol sein könnte, das die  
Nitritreduktion bewirkt. Dieses Ergebnis  
könnte eine jahrzehntealte Frage beant-  
worten: Welche Rolle spielt Nitrit bei der  
Behandlung von  $\text{H}_2\text{S}$ -Vergiftungen?





#### Polarisierte C-H...O-Wasserstoffbrücken:

Aus der Struktur von Oligonucleotiden, die abwechselnde und benachbarte Abschnitte aus 2'-F-RNA- und 2'-F-ANA-Nucleotiden enthalten, ist ersichtlich, dass unkonventionelle FC-H...O-Wasserstoffbrücken die 2'-fluorierten Duplexe stark stabilisieren.

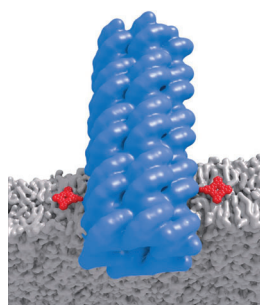
#### Unkonventionelle Wasserstoffbrücken

N. Martin-Pintado, G. F. Deleavey, G. Portella, R. Campos-Olivas, M. Orozco, M. J. Damha,\*  
C. González\* ————— 12287 – 12290

Backbone FC-H...O Hydrogen Bonds in 2'-F-Substituted Nucleic Acids



**Festgehalten:** Eine künstliche Membran-Nanopore aus DNA-Oligonucleotiden wurde mit Porphyrin-Markern (rot) funktionalisiert, die die Nanostruktur in der Lipiddoppelschicht-Membran verankern. Die Porphyrin-Substituenten agieren zusätzlich als Fluoreszenzfarbstoffe und ermöglichen somit mikroskopische Aufnahmen der DNA-Nanopore.



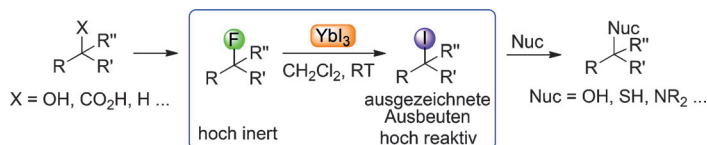
#### DNA-Nanotechnologie

J. R. Burns, K. Göpfrich, J. W. Wood, V. V. Thacker, E. Stulz, U. F. Keyser, S. Howorka\* ————— 12291 – 12294

Lipid-Bilayer-Spanning DNA Nanopores with a Bifunctional Porphyrin Anchor



Titelbild



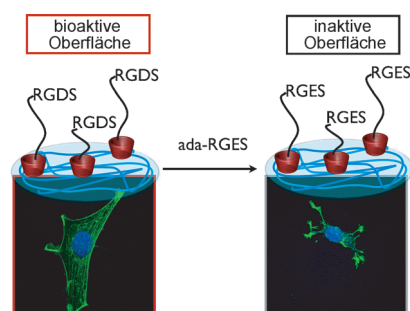
**Eine harte Nuss:** Aliphatische Kohlenstoff-Fluor-Einfachbindungen sind vergleichsweise stark und nicht leicht zu spalten. Ein neues Verfahren nutzt YbI<sub>3</sub>, um C-F- in C-I-Bindungen umzuwandeln.

Diese Umwandlung verläuft unter milden Bedingungen und ist außergewöhnlich selektiv für Alkylfluoride, auch in Gegenwart verschiedener funktioneller Gruppen.

#### Synthesemethoden

A. M. Träff, M. Janjetovic, L. Ta, G. Hilmersson\* ————— 12295 – 12298

Selective C–F Bond Activation: Substitution of Unactivated Alkyl Fluorides using YbI<sub>3</sub>



**A molekularer Wirt,** β-Cyclodextrin (CD), der kovalent an eine Alginatmatrix gebunden ist, ermöglicht die dynamische Steuerung eines zellulären Signaldisplays durch Austausch von Gastmolekülen. Die Zugabe löslicher RGDS-Gäste zum Kulturmedium bewirkt eine induzierte fokale Adhäsion und Spreizung von 3T3-Fibroblasten auf der normalerweise nicht-spreizenden Alginatoberfläche. Die Spreizung lässt sich durch Zugabe kompetitiver Gäste mit der mutierten, nicht-bioaktiven Sequenz RGES umkehren.

#### Biologische Signalgebung

J. Boekhoven, C. M. Rubert Pérez, S. Sur, A. Worthy, S. I. Stupp\* — 12299 – 12302

Dynamic Display of Bioactivity through Host–Guest Chemistry







## Enzymhemmung

M. P. Baggelaar, F. J. Janssen,  
A. C. M. van Esbroeck, H. den Dulk,  
M. Allarà, S. Hoogendoorn, R. McGuire,  
B. I. Florea, N. Meeuwenoord,  
H. van den Elst, G. A. van der Marel,  
J. Brouwer, V. Di Marzo, H. S. Overkleef,  
M. van der Stelt\* — 12303 – 12307

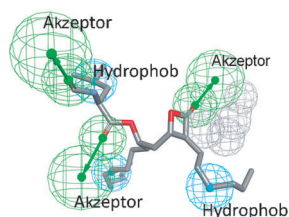


Development of an Activity-Based Probe  
and In Silico Design Reveal Highly  
Selective Inhibitors for Diacylglycerol  
Lipase- $\alpha$  in Brain

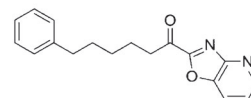


## Innen-Rücktitelbild

### Pharmakophor-Screening



### DAGL- $\alpha$ -Hemmer



**Eine Modellmethode:** Eine Strategie zur  
Wirkstoffsuche kombiniert rationales  
Design am Computer mit der Entwicklung  
neuartiger aktivitätsbasierter Sonden  
(ABPs) für den Nachweis von endogener

Diacylglycerollipase- $\alpha$  (DAGL- $\alpha$ ). Der  
Ansatz führte zur raschen Identifizierung  
von neuen DAGL- $\alpha$ -Hemmern mit hoher  
Selektivität im Gehirnproteom. ABPP =  
aktivitätsbasiertes Protein-Profilings.

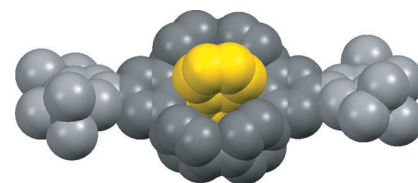
## Gespannte aromatische Verbindungen

G. Ohlendorf, C. W. Mahler, S.-S. Jester,  
G. Schnakenburg, S. Grimme,\*  
S. Höger\* — 12308 – 12312



Highly Strained Phenylene Bicyclophanes

**Moleküle unter Zwang:** Gespannte Bi-  
cyclophane (siehe Struktur) mit geboge-  
nen Biphenylen-Einheiten und einem er-  
zwungenermaßen senkrecht stehenden  
zentralen Aren (gelb) wurden in hohen  
Ausbeuten durch Cyclisierung der geeig-  
neten Bromide durch Yamamoto-Kon-  
densation erhalten. In Lösung binden sie  
an Graphitfragmente und adsorbieren an  
der Fest-flüssig-Grenzfläche zu hoch  
orientiertem pyrolytischem Graphit  
(HOPG) unter Bildung ausgedehnter 2D-  
Strukturen.



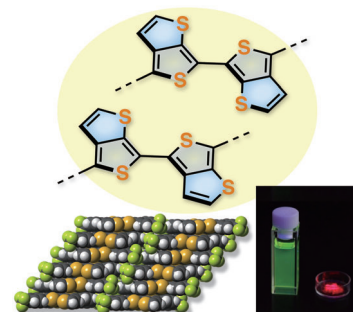
## $\pi$ -Elektronensysteme

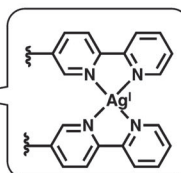
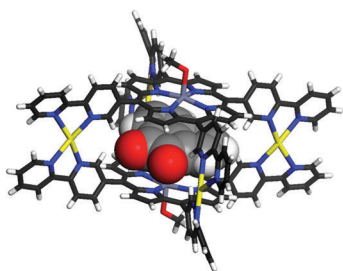
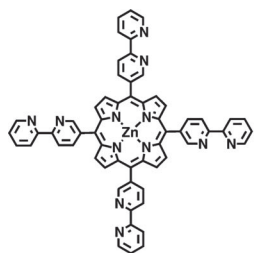
A. Fukazawa,\* D. Kishi, Y. Tanaka, S. Seki,  
S. Yamaguchi\* — 12313 – 12317



Diarylated Bi(thieno[2,3-*c*]thiophene)s: A  
Ring-Fusing Strategy for Controlling the  
Molecular Alignment of Oligoarenes

**Ampelschaltung:** Die dichte  $\pi$ -Stapelung  
von Thiophen-anellierten Bithiophen-  
derivaten im kristallinen Zustand führte  
zu einer deutlichen Rotverschiebung der  
Absorptions- und Fluoreszenzbanden  
(siehe Photographie einer Lösung und  
eines Festkörpers unter UV-Licht). Durch  
Ändern der Orientierung eines der Thio-  
phenringe konnte die Stapelstruktur  
modifiziert werden.





## Supramolekulare Chemie

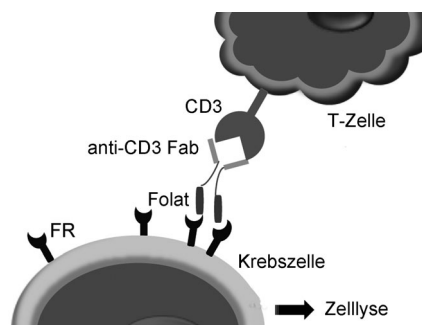
T. Nakamura, H. Ube,  
M. Shionoya\* 12318 – 12322

Silver-Mediated Formation of a Cofacial Porphyrin Dimer with the Ability to Intercalate Aromatic Molecules



**Gastfreundlich:** Die Komplexierung von  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ionen durch den Zn-Porphyrin-Liganden **L** mit vier 2,2'-Bipyridyl-Gruppen ergibt den dimeren Komplex  $[\text{Ag}_2\text{L}_2]^{4+}$ . Der Abstand zwischen den beiden Zn-Por-

phyrin-Gruppen ist ideal für die Interkalation aromatischer Moleküle unter Bildung von  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, und daher wirkt  $[\text{Ag}_2\text{L}_2]^{4+}$  als hervorragender Rezeptor für  $\pi$ -elektronenarme Gastspezies.

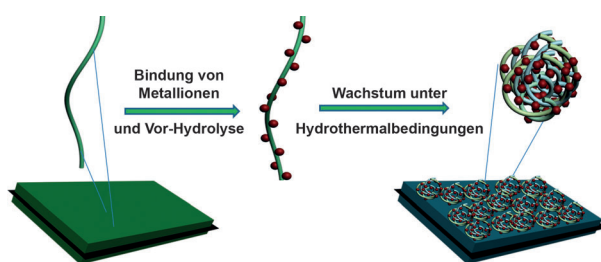


**Antikörperhelfer:** Ein (anti-CD3 Fab)-Folat-Konjugat rekrutiert zytotoxische T-Zellen zu folatrezeptorpositiven ( $\text{FR}^+$ ) Tumoren und bewirkt so eine effiziente Abtötung von Tumorzellen durch aktivierte T-Zellen. Der chemische Ansatz zur Synthese bispezifischer Antikörper unter Verwendung von nichtnatürlichen Aminosäuren mit orthogonaler chemischer Reaktivität liefert in hohen Ausbeuten homogene Konjugate mit einer präzisen Kontrolle über die relative Geometrie der Antikörperbindestellen.

## Krebsimmuntherapie

S. A. Kularatne, V. Deshmukh,  
M. Gymnopoulos, S. L. Biroc, J. Xia,  
S. Srinagesh, Y. Sun, N. Zou, M. Shimazu,  
J. Pinkstaff, S. Ensari, N. Knudsen,  
A. Manibusan, J. Y. Axup, C. H. Kim,  
V. V. Smider, T. Javahishvili,  
P. G. Schultz\* 12323 – 12326

Recruiting Cytotoxic T Cells to Folate-Receptor-Positive Cancer Cells



**Partikel und Blätter:** Polyanilin dient als Brücke zur Kupplung von Metalloxiden und -hydroxiden mit Graphenschichten. Eine Hydrothermalbehandlung überführt die gekuppelten Hybride in N-dotierte Kohlenstoffnanoblätter, in denen Metall-

partikel kontrollierter Größe eingeschlossen sind. Ihre Struktur verleiht diesen 2D-Nanohybriden vielversprechende elektrochemische Eigenschaften in Superkondensatoren und in der Sauerstoffreduktion.

## Multifunktionelle 2D-Nanohybride

S. Li, D. Wu, C. Cheng, J. Wang, F. Zhang,  
Y. Su,\* X. Feng\* 12327 – 12331

Polyaniline-Coupled Multifunctional 2D Metal Oxide/Hydroxide Graphene Nanohybrids

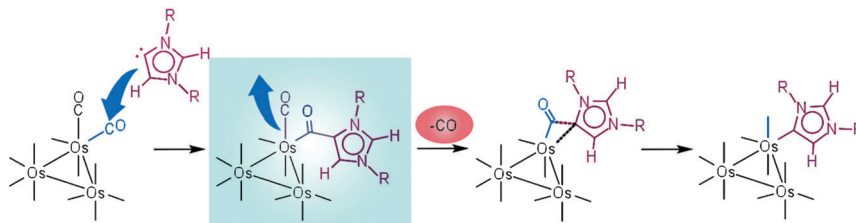


## Reaktionsmechanismen

Y. Liu, R. Ganguly, H. V. Huynh,\*  
W. K. Leong\* — 12332 – 12335



Direct Evidence for the Attack of a Free N-Heterocyclic Carbene at a Carbonyl Ligand: A Zwitterionic Osmium Carbonyl Cluster



**Die erste Angriffsstelle** für ein freies N-heterocyclisches Carben (NHC) am Triosmiumcarbonylcluster  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$  ist ein Carbonylligand. Die entstehende zwitterionische Spezies (blau im Schema)

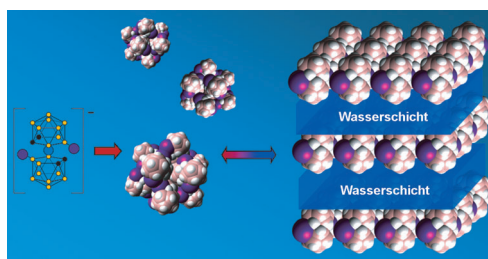
ist stabil und wurde kristallographisch charakterisiert. Ausgehend von dieser Zwischenstufe kommt es zu einer CO-Substitution durch Abgabe einer CO-Gruppe und migratorische Deinsertion.

## Lamellare Phasen aus Borclustern

D. Brusselle, P. Bauduin,\* L. Girard,  
A. Zaulet, C. Viñas, F. Teixidor, I. Ly,  
O. Diat — 12336 – 12340



Lyotropic Lamellar Phase Formed from Monolayered  $\theta$ -Shaped Carborane-Cage Amphiphiles



**Bor-Wasser-Bor-Wasser ...:** Lyotrope lamellare Phasen werden nicht nur von Tensiden mit Alkylketten und wohldefinierter amphiphiler Struktur gebildet,

sondern auch von Metallocarboran-Clustern, die als  $\theta$ -förmige Amphiphile beschrieben werden. Hier sind die Schichten lediglich ein Molekül dick.

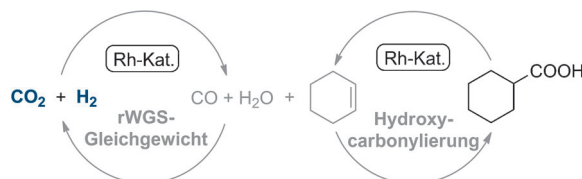
**Rücktitelbild**

## CO<sub>2</sub>-Nutzung

T. G. Ostapowicz, M. Schmitz, M. Krystof,  
J. Klankermayer,  
W. Leitner\* — 12341 – 12345



Carbon Dioxide as a C<sub>1</sub> Building Block for the Formation of Carboxylic Acids by Formal Catalytic Hydrocarboxylation



**Doppelrolle für Rhodium:** Für die direkte Synthese von Carbonsäuren aus nicht-aktivierten Olefinen oder Alkoholen, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> wurde ein effektives katalytisches System gefunden. Detaillierte Analysen und Markierungsstudien ergaben, dass der Gesamtprozess der Hydrocarboxylierung

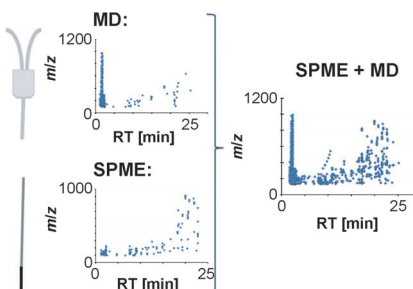
einfacher Olefine aus einer Kombination der umgekehrten Wassergasreaktion (rWGS) mit einem Hydroxycarbonylierungsschritt resultiert, die beide jeweils durch einen Rh-Katalysator vermittelt werden.

## Analysemethoden

E. Cudjoe, B. Bojko, I. de Lannoy,  
V. Saldivia, J. Pawliszyn\* — 12346 – 12348



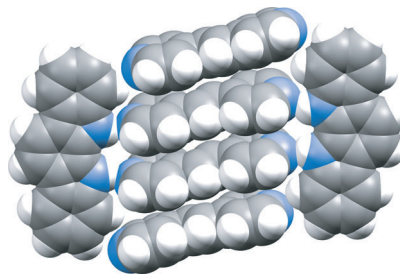
Solid-Phase Microextraction: A Complementary In vivo Sampling Method to Microdialysis



**Aufgabenteilung:** Mikro dialyse (MD) und Festphasenmikroextraktion (SPME) lieferten in einer simultanen Analyse ausgewählter Neurotransmitter in Hirngewebe komplementäre Daten. MD extrahiert vor allem polare Spezies, während SPME (halb)hydrophobe Verbindungen detektiert, darunter auch Lipide mit Bezug zu neurodegenerativen Erkrankungen. RT = Retentionszeit.



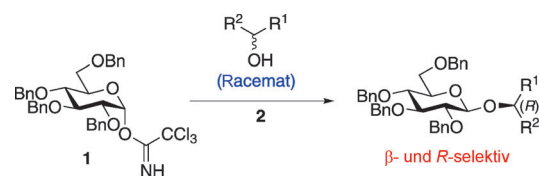
**Eins, zwei, drei, vier:** Ein Indolocarbazol organisiert Stapel von zwei, drei oder vier Arenen in einem Mehrkomponenten-Festkörper. Diese Arene lagern sich zu diskreten Anordnungen zusammen und können in einer [2+2]-Photodimerisierung miteinander reagieren.



## Supramolekulare Chemie

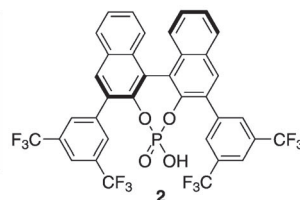
J. Stojaković, A. M. Whitis,  
L. R. MacGillivray\* — 12349 – 12352

Discrete Double-to-Quadruple Aromatic Stacks: Stepwise Integration of Face-to-Face Geometries in Cocrystals Based on Indolocarbazole



**Süße Katalyse:** Bei einer Glykosylierung unter Aktivierung durch das chirale Phosphorsäurederivat **2** reagiert selektiv ein Enantiomer eines racemischen Alkohols mit **1** zum entsprechenden Glykosid, das in guten Ausbeuten und mit guten bis

ausgezeichneten  $\alpha/\beta$ - und Diastereoselektivitäten erhalten wird. Die Reaktion ermöglichte die Synthese eines chiralen natürlichen Flavanglykosids ausgehend von einem racemischen Aglykon.



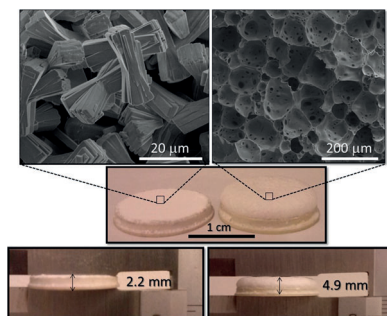
## Kohlenhydrate

T. Kimura, M. Sekine, D. Takahashi,  
K. Toshima\* — 12353 – 12356

Chiral Brønsted Acid Mediated Glycosylation with Recognition of Alcohol Chirality



**Ganz leicht:** Eine ungewöhnliche Polymorphie von Silicat-Molekularsieben wird beschrieben. Diese wurde zur Herstellung von hierarchischen makroporösen Schäumen mit kontrollierbarer Dichte verwendet.



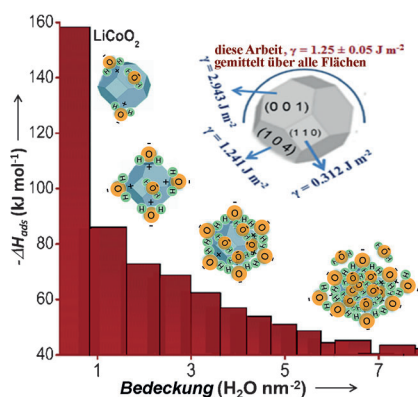
## Polyamorphie

S. Ferdov\* — 12357 – 12360

Low-Density Macroporous Foams Obtained from a Molecular Sieve by Temperature-Induced Amorphization



**Die Wasseradsorption** an der Oberfläche von  $\text{LiCoO}_2$ -Nanopartikeln wurde untersucht. Mit steigender Wasserbedeckung sinkt die Adsorptionsenthalpie und erreicht die Enthalpie der Wasserkondensation ( $-44 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Die gemittelte experimentelle Oberflächenenergie stimmt mit den DFT-berechneten Energien gut überein. Die beobachtete niedrige Oberflächenenergie wird dem  $\text{Co}^{3+}$ -Spinübergang auf der Oberfläche in nanophasigem  $\text{LiCoO}_2$  zugeschrieben.



## Lithiumionenbatterien

P. S. Maram, G. C. C. Costa,  
A. Navrotsky\* — 12361 – 12364

Experimental Confirmation of Low Surface Energy in  $\text{LiCoO}_2$  and Implications for Lithium Battery Electrodes

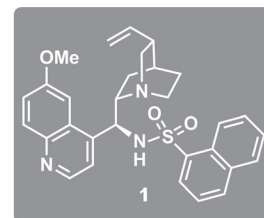
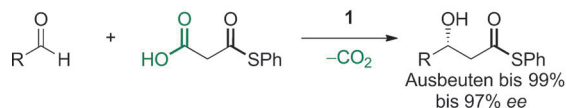


**Organokatalyse**

H. Y. Bae, J. H. Sim, J.-W. Lee, B. List,\*  
C. E. Song\* — 12365 – 12369



Organocatalytic Enantioselective  
Decarboxylative Aldol Reaction of Malonic  
Acid Half Thioesters with Aldehydes



**Der Cinchona-Sulfonamid-Organokatalysator 1** vermittelt die hoch enantioselektive biomimetische Aldolreaktion von Malonsäure-Halbthioestern mit vielfältigen Aldehyden unter Bildung von optisch

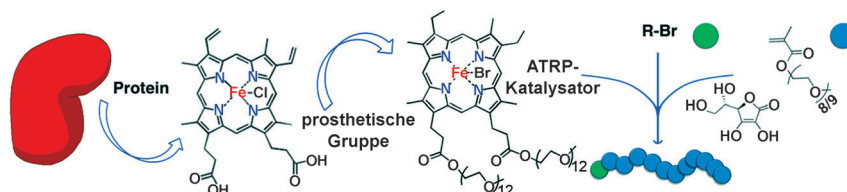
aktiven β-Hydroxythioestern. Das Verfahren bewährte sich in Formalsynthesen der Antidepressiva (*R*)-Fluoxetin, (*R*)-Tomo-xetin, (–)-Paroxetin und (*R*)-Duloxetin.

**Polymerisation**

A. Simakova, M. Mackenzie, S. E. Averick,  
S. Park,  
K. Matyjaszewski\* — 12370 – 12373



Bioinspired Iron-Based Catalyst for Atom  
Transfer Radical Polymerization



**Natürlich vorkommendes Hämin**, ein Eisen-koordiniertes Porphyrinmolekül, und seine synthetischen Derivate wurden als Katalysatoren für die radikalische Atomtransferpolymerisation (ATRP; siehe

Bild) verwendet. Die Effekte der Halogensalz-konzentration, der angehängten Polyethylenglykol-Einheiten und der hydrierten Häminvinylgruppen auf die katalytische Aktivität wurden untersucht.

DOI: 10.1002/ange.201308938

# Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

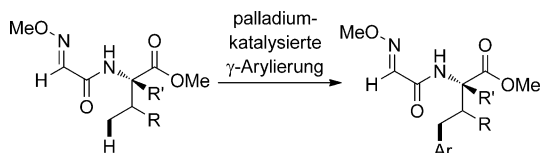
Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, d. h. nun schon im 125. Jahrgang! Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorlocken: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzurückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Dem frischgebackenen Nobelpreisträger Karl Ziegler – der übrigens auch einer der Gründer sowie der erste Präsident der GDCh war – wird zum 65. Geburtstag ein Heft gewidmet. Eröffnet wird der Reigen der Übersichtsartikel in diesem Heft von einem Beitrag von Zieglers Schüler Klaus Hafner, selbst einer der Großen der Chemie in Deutschland. Sein Fachgebiet sind konjugierte π-Elektronensysteme, und dementsprechend behandelt sein Artikel die Eigenschaften von nichtbenzoiden cyclisch konjugierten Systemen wie Azulen oder auch von Antiaromaten wie Pentalen und Heptalen.

Auch ein Bezug zu der mit dem Nobelpreis gewürdigten Ziegler-Natta-Polymerisation fehlt nicht: Ein Übersichtsartikel von Mitarbeitern der damaligen Farbwerke Hoechst beleuchtet die Vorgänge bei der Reaktion von Olefinen mit der Titan-Kohlenstoff-Bindung unter Bildung von Oligomeren. Der Beitrag enthält ein detailliertes Schaubild aller möglichen Reaktionen von Ethen mit dem Titanzentrum. Weitere Beiträge, wie der über die Komplexbildung aluminiumorganischer Verbindungen, stammen von Mitarbeitern des MPI für Kohlenforschung in Mülheim, dessen Direktor Ziegler von 1943 bis 1969 war.

Breiten Raum nimmt in diesem Heft ein Artikel über die Jahreshauptversammlung der GDCh ein, und zwar in Form eines über 30 Seiten langen Versammlungsberichts, der eher einem „Book of Abstracts“ gleicht. Entsprechende umfassende Berichte über GDCh-Hauptversammlungen gab es in der Angewandten Chemie übrigens wohl bis 1971.

*Lesen Sie mehr in Heft 22/1963*



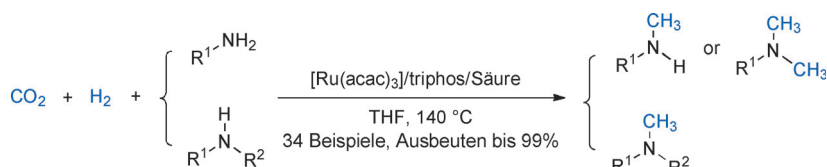
**Die gut verfügbare Hilfsgruppe** 2-Methoxyiminoacetyl erleichtert palladiumkatalysierte  $\gamma$ -Arylierungen an C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen. Das Auxiliar kann durch

Behandlung mit 1 N KOH bei Raumtemperatur leicht entfernt werden; alternativ lässt es sich für Peptidsynthesen in eine Glycineinheit umwandeln.

## C-H-Aktivierung

M. Fan, D. Ma\* 12374 – 12377

Palladium-Catalyzed Direct Functionalization of 2-Aminobutanoic Acid Derivatives: Application of a Convenient and Versatile Auxiliary



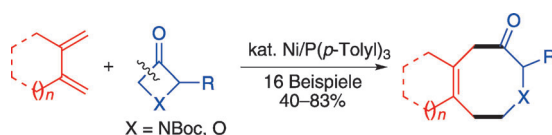
**In Kombination** mit H<sub>2</sub> entpuppt sich Kohlendioxid als effizientes und selektives Methylierungsreagens für aromatische und aliphatische Amine (siehe Schema; acac = Acetylacetonat, triphos = 1,1,1-Tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan).

Eine Vielfalt funktionalisierter Amine, einschließlich <sup>13</sup>C-markierter Wirkstoffe, wurde in guten Ausbeuten bei hoher Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen erhalten.

## Homogene Katalyse

Y. Li, I. Sorribes, T. Yan, K. Junge, M. Beller\* 12378 – 12382

Selective Methylation of Amines with Carbon Dioxide and H<sub>2</sub>



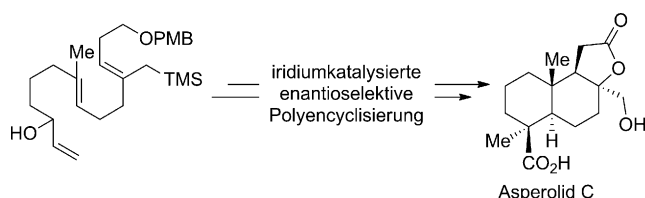
**Expansionsbestrebungen:** Eine Ni/P(*p*-Tol)<sub>3</sub>-katalysierte Cycloaddition von 1,3-Dienen mit 3-Azetidinonen und 3-Oxetanonen lieferte achtegliedrige Heterocyclen mit einer Vielzahl von Substituenten (siehe Schema; Boc = *tert*-

Butoxycarbonyl). Die Synthese der reduzierten Azocin- und Oxocinderivate umfasste eine anspruchsvolle C(sp<sup>2</sup>)-C(sp<sup>3</sup>)-Bindungsaktivierung und reduktive C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>)-Eliminierung.

## Heterocyclen

A. Thakur, M. E. Facer, J. Louie\* 12383 – 12387

Nickel-Catalyzed Cycloaddition of 1,3-Dienes with 3-Azetidinones and 3-Oxetanones



**Dominoringe:** Ein allgemeiner Syntheseweg für Diterpenoide vom Labdan-Typ beruht auf einer iridiumkatalysierten enantioselektiven Polyencyclisierungskaskade. Das Potenzial dieses Prozesses

wird anhand der ersten Totalsynthese des Tetranorlabdan-Diterpens Asperolid C illustriert (PMB = *p*-Methoxybenzyl, TMS = Trimethylsilyl).

## Naturstoffsynthese

O. F. Jeker, A. G. Kravina, E. M. Carreira\* 12388 – 12391

Total Synthesis of (+)-Asperolid C by Iridium-Catalyzed Enantioselective Polyene Cyclization





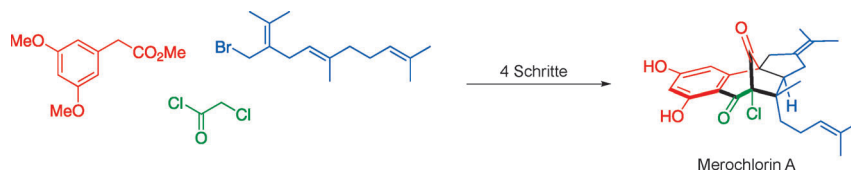


## Biomimetische Synthesen

H. P. Pepper,  
J. H. George\* — 12392 – 12395



Biomimetic Total Synthesis of (±)-  
Merochlorin A



**Inspiziert:** Die vorgeschlagene biosynthetische Route zum antibiotischen Merochlorin A diente als Inspiration für seine Totalsynthese. Schlüsselschritte sind eine Eintopf-Aromatisierung-Alkylierung, gefolgt von einer

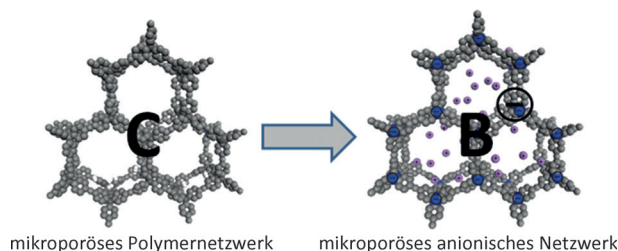
biomimetischen oxidativen Dearomatisierung eines hochfunktionalisierten Naphthalinderivats, die in einem Schritt zu zwei Ringen und vier benachbarten Stereozentren führt.

## Mikroporöse Polymere

S. Fischer, J. Schmidt, P. Strauch,  
A. Thomas\* — 12396 – 12400



Anionische, mikroporöse  
Polymernetzwerke durch Polymerisation  
eines schwach koordinierenden Anions



**Als organischer Zeolith** könnte das hier vorgestellte Netzwerk mit hoher Oberfläche bezeichnet werden, das durch Polymerisation von  $[B(C_6F_4Br)_4]^-$  erhalten wurde. Die kationischen Gegenionen in den Porenkanälen sind ähnlich den Kat-

ionen in den Hohlräumen von Zeolithen leicht austauschbar. Durch einen Ionenaustausch und mithilfe der „Buddelschiff“-Methode konnte  $[Mn(bpy)_2]^{2+}$  im Netzwerk synthetisiert und immobilisiert werden.

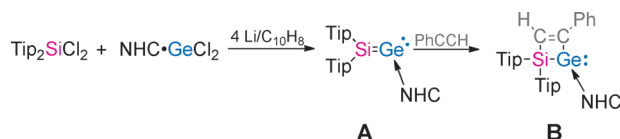


## Hauptgruppenchemie

A. Jana, V. Huch,  
D. Scheschkewitz\* — 12401 – 12404



NHC-Stabilisiertes Silagermyleniden: ein  
schweres Analogon von Vinyliden



**Stabiles Vinyliden-Analogon:** Die Synthese des ersten Repräsentanten einer neuen Verbindungsklasse niedervalenter Gruppe-14-Elemente – Silagermyleniden **A** – gelang durch Reduktion von  $Tip_2SiCl_2$  und  $NHC-GeCl_2$  ( $Tip = 2,4,6-iPr_3C_6H_2$ ;

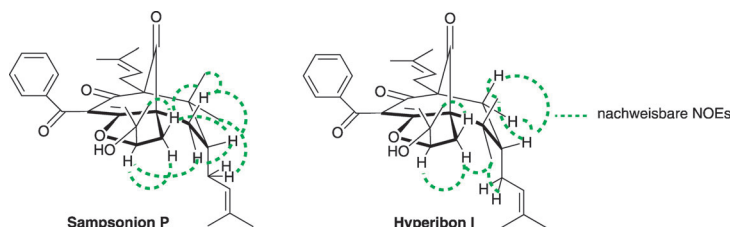
$NHC = N$ -heterocyclisches Carben; hier: 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden). Das Potenzial von **A** als Synthesebaustein zeigt die formale [2+2]-Cycloaddition mit Phenylacetylen zum NHC-stabilisierten cyclischen Germylen **B**.

## Naturstoffsynthese

K. Lindermayr,  
B. Plietker\* — 12405 – 12408

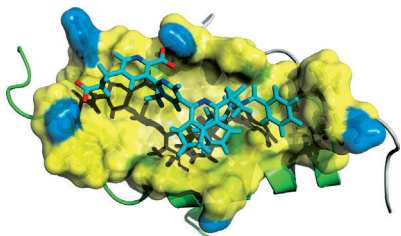


Die bidirektionale Totalsynthese von  
Sampsonion P und Hyperibon I



**Macht es einfach:** Die Trennung gerüstaufbauender und gerüstdiversifizierender Schritte ermöglicht die selektive Einführung einer Prenyl- neben Allylgruppen, und durch selektive Epoxidierung der elektronenreicheren Prenylgruppe wird

das Tetrahydrofuranmotiv der Titelverbindungen gebildet. Spektroskopische Analysen und Vergleiche mit den Literaturdaten führten zur Bestätigung der revidierten Hyperibon-I-Originalstruktur.



**Gut eingepasst:** Wechselwirkungen zwischen A-Kinase-Ankerproteinen (AKAP) und der Proteinkinase A (PKA) spielen eine entscheidende Rolle bei vielen physiologisch relevanten Prozessen, deren Fehlregulation Krankheiten verursacht oder mit ihnen in Zusammenhang steht (z. B. Herzinsuffizienz). Terpyridine wurden als  $\alpha$ -Helixmimetika zur Hemmung solcher Wechselwirkungen entwickelt, die als erste nichtpeptidische Verbindungen die AKAP-Bindungsstelle der PKA blockieren können.

## Helixmimetika

G. Schäfer, J. Milić, A. Eldahshan, F. Götz, K. Zühlke, C. Schillinger, A. Kreuchwig, J. M. Elkins, K. R. Abdul Azeez, A. Oder, M. C. Moutty, N. Masada, M. Beerbaum, B. Schlegel, S. Niquet, P. Schmieder, G. Krause, J. P. von Kries, D. M. F. Cooper, S. Knapp, J. Rademann, W. Rosenthal, E. Klussmann\* ————— **12409–12413**

Hoch funktionalisierte Terpyridine als kompetitive Inhibitoren von AKAP-PKA-Wechselwirkungen



Hintergrundinformationen sind unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) erhältlich (siehe Beitrag).



Diesen Artikel begleitet eines der Titelbilder dieses Hefts (Front- und Rückseite, innen und außen).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



Die als Very Important Paper (VIP) gekennzeichneten Beiträge müssen von zwei Gutachtern unisono als „sehr wichtig“ eingestuft worden sein.



Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

## Angewandte Berichtigung

Eine Untersuchung der NMR-Spektren für die Produkte der Reduktion des *Se*-Phenyl-1-methoxybicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-carboselenoats **5 f** überzeugte die Autoren dieser Zusage, dass die Reaktion nicht das erwartete 1-Methoxybicyclo[2.2.2]oct-2-en **6 f** in 67% Ausbeute liefert, wie in Tabelle 1, Zeile **f**, beschrieben. Statt dessen werden drei Hauptprodukte in einer gemeinsamen Ausbeute von 67% erhalten: Neben dem erwarteten **6 f** (16%) entstehen zwei Produkte über die Umlagerung eines Cyclopropylcarbinyllradikals, nämlich das *endo*-Isomer (57%) und das *exo*-Isomer (27%) von 2-Methoxybicyclo[3.2.1]oct-6-en; zuerst genanntes ist eine bekannte Verbindung.<sup>[1]</sup>

*Se*-Phenyl Prop-2-eneselenoate: An Ethylene Equivalent for Diels–Alder Reactions

M. E. Jung,\* F. Perez, C. F. Regan, S. W. Yi, Q. Perron ————— **2114–2116**

*Angew. Chem.* **2013**, 125

DOI: 10.1002/ange.201208294

[1] a) M. A. Battiste, J. M. Coxon, A. J. Jones, R. W. King, G. W. Simpson, P. J. Steel, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 307–310; b) M. A. Battiste, J. M. Coxon, G. W. Simpson, P. J. Steel, A. J. Jones, *Tetrahedron* **1984**, 40, 3137–44.